

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/42526 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 4/00, B01J 19/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08584
- (22) 国際出願日: 2000年12月4日 (04.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/351546  
1999年12月10日 (10.12.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トーカロ株式会社 (TOCALO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 Hyogo (JP). 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒107-0052 東京都港区赤坂5丁目3番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田良夫 (HARADA, Yoshio) [JP/JP]; 〒674-0057 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番18号 Hyogo (JP). 竹内純一
- (74) 代理人: 小川順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASMA PROCESSING CONTAINER INTERNAL MEMBER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: プラズマ処理容器内部材およびその製造方法

(57) Abstract: A plasma processing container internal member excellent in chemical corrosion and plasma erosion resistance under an environment containing halogen gases, and an advantageous production method therefor, the member being formed by coating the front surface of a substrate by a multi-layer composite layer consisting of a metal coating formed as an under-coat, an  $Al_2O_3$  coating formed as an intermediate layer on the under-coat, and a  $Y_2O_3$  spray deposit formed as a top-coat on the intermediate layer.

(57) 要約:

ハロゲンガスが含まれるような環境下での化学的腐食と耐プラズマエロージョン性とに優れるプラズマ処理容器内部材と、その有利な製造方法とを提案することを目的と、それは基材の表面が、アンダーコートとして形成された金属皮膜と、そのアンダーコート上に中間層として形成された  $Al_2O_3$  皮膜と、そしてその中間層上にトップコートとして形成された  $Y_2O_3$  溶射皮膜とからなる多層状複合層によって被覆された部材である。

## 明 細 書

### プラズマ処理容器内部材およびその製造方法

#### 5 技術分野

本発明は、耐プラズマエロージョン性に優れるプラズマ処理容器内部材とその製造方法に関するものである。

- とくに本発明は、ハロゲン元素を含む処理ガスを用いるプラズマ雰囲気でのプラズマ処理に際して使用される部材、例えば、デポシールド、バッフルプレート、フォーカスリング、インシュレータリング、シールドリング、ベローズカバー、電極などの部材に適用できる技術である。

なお、本発明は、半導体製造装置の他、液晶デバイス製造装置の分野などにおけるプラズマ処理容器内部品に対して適用が可能である。

#### 15 背景技術

一般に、半導体や液晶デバイスなどの製造プロセスでは、各種の処理において、 $\text{BF}_3$  や  $\text{NF}_3$  のようなふっ化物、 $\text{BCl}_3$  や  $\text{SnCl}_4$  などの塩化物、 $\text{HBr}$  の如き臭化物などが処理ガスとして使用されるため、処理容器内の部材が著しく腐食損耗するという問題点があった。

- 例えば、半導体製造装置のプラズマ処理容器内に使われる材料としては、 $\text{Al}$  や  $\text{Al}$  合金などの金属材料、金属材料表面に被覆される  $\text{Al}$  の陽極酸化膜、ポロンカーバイドなどの溶射皮膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  などの焼結体皮膜、あるいはふっ素樹脂やエポキシ樹脂などの高分子皮膜が知られている。これらの材料は、腐食性の強いハロゲンイオンに接すると、化学的損傷を受けたり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  などの微粒子、およびプラズマによって励起されたイオンによって、エロージョン損傷を受けることが知られている。

とくに、ハロゲン化合物を用いるプロセスでは、反応のより一層の活性化を

図るため、しばしばプラズマが用いられる。しかし、このようなプラズマ使用環境下では、ハロゲン化合物は解離して非常に腐食性の強い原子状のF、Cl、Br、Iなどを発生する。この場合において、もし、その環境中に  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Si、Wなどの微粉末状固形物が存在すると、プラズマ処理容器内に用いられて  
5 いる部材は、化学的腐食とともに、前記微粒子によるエロージョン損傷の両方の作用を強く受けることになる。

しかも、プラズマが励起された環境は、Ar ガスのように腐食性のない気体でもイオン化し、これが固体面に強く衝突する現象（イオンボンバードメント）が発生するので、上記容器内に配設されている各種部材は、より一層強い  
10 損傷を受けることになる。

従来、こうした化学的腐食やエロージョン損傷を受ける場合に適用される技術としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の皮膜を形成する方法などがあった。しかし、これらの技術は、次のような問題点があった。

（１）Al および Al 合金を陽極酸化処理して耐食性を付与した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜（アルマイト）を被覆した材料については、ハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョンを受けると寿命が短いという問題がある。また、Al を含む皮膜なので、 $\text{AlF}_3$  のパーティクルが発生し、製造する半導体の製品不良を招くお  
15 それがある。

（２）部材表面に、PVD法やCVD法によって、Sc、Y、La、Ce、Yb、Eu、Dy などの周期律表第3a族元素の酸化物、炭化物、窒化物、ふっ化物などの緻密な皮膜を形成したり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の単結晶を適用する技術がある（特開平10-4083号公報）。しかし、この技術は、成膜速度が遅く生産性に劣るほか、複数の皮膜部材を同時に形成（複合皮膜）できないという問題がある。  
20

そこで、本発明の目的は、ハロゲンガスが含まれるような環境下での、化学  
25 的腐食による損傷と、プラズマエロージョンによる損傷とに、対する抵抗力の大きい、プラズマ処理容器等の表面処理部材と、その有利な製造方法とを提案することにある。

## 発明の開示

本発明は、従来技術が抱えている上述した問題ならびに欠点を、以下に要約して述べる解決手段の採用によって克服したものである。すなわち、本発明の構成を整理すると、次の通りである。

5      (1) 基材の表面に、溶射法によって気孔率 0.2~10%、厚さ 50~2000  $\mu$ m の  $Y_2O_3$  溶射皮膜のみからなる層を形成してなる被覆部材であること。

(2) 腐食性が強い環境の場合、例えば、ハロゲン化合物を含む雰囲気中におけるプラズマ発生条件下で、基材の表面に、アンダーコートとして、好ましくは溶射法により、 $Y_2O_3$  溶射皮膜との密着性に優れた、Ni およびその合金、  
10    W およびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金の中から選ばれる 1 種以上の金属・合金の皮膜を、50~500  $\mu$ m の厚さに被覆し、そしてそのアンダーコートの上に、 $Y_2O_3$  溶射皮膜を 50~2000  $\mu$ m 厚さに施工して複合層を形成してなる被覆部材であること。

(3) 腐食性がより強い環境の場合、基材の表面に、前記金属皮膜（好ましくは溶射皮膜）をアンダーコートとして施工した後、そのアンダーコートの上  
15    に、中間層として  $Al_2O_3$  の皮膜（好ましくは溶射皮膜）を形成し、さらにその中間層の上に、トップコートとして溶射によって前記  $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成してなる多層状複合層を形成した被覆部材であること。

(4) また、腐食性がより強い環境の場合、基材の表面に、金属皮膜（好ましくは溶射皮膜）をアンダーコートとして施工した後、そのアンダーコートの上  
20    に、中間層として  $Al_2O_3$  と  $Y_2O_3$  の混合物の皮膜（好ましくは溶射皮膜）を形成し、さらにその中間層の上に、トップコートとして溶射法によって  $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成した多層状複合層を形成してなる被覆部材であること。

(5) なお、上記の方法において、基材の表面に、直接またはアンダーコート  
25    や中間層を施工した上に間接的に形成する  $Y_2O_3$  溶射皮膜は、純度 95% 以上の  $Y_2O_3$  粉末を使用し、この粉末を大気中でプラズマ溶射するか、実質的に酸素を含まない Ar ガスの減圧雰囲気下でプラズマ溶射するか、あるいは高速

フレイム溶射法や爆発溶射法などから選ばれた溶射方法を適用して得られる溶射皮膜を被覆した部材であること。

なかでも、Ar ガス減圧プラズマ溶射による方法が、耐食性の改善にも有効である。

5

発明を実施するための最良の形態

発明者らの研究によると、従来技術が抱えている上述した問題について、その解決のために研究した結果、プラズマ処理容器内部材の損傷は、ハロゲンガスによる化学的腐食による損傷と、プラズマエロージョンによる損傷とであることを突き止めた。そして、前記部材がプラズマによって励起されたハロゲンを含む雰囲気中で使用される場合には、とくに耐プラズマエロージョン性を起因とする損傷を防ぐことこそが重要であり、そうすれば化学的腐食防止に対しても有効に作用するとの知見を得た。

そこで、本発明では主として、耐プラズマエロージョン性に対して有効な皮膜の形成について研究した。その結果として、上掲の本発明にかかる部材を開発した。

すなわち、その課題解決の手段として採用した本発明は、基本的には、金属、セラミックス、炭素材料などの基材表面に、溶射法によって、 $Y_2O_3$  のみからなる溶射皮膜を形成したものである。そして、こうした部材が使用される環境の腐食性が強い場合には、前記  $Y_2O_3$  溶射皮膜の下に、耐ハロゲンガス腐食性の強い特性を示す金属のアンダーコート設けると共に、さらには  $Al_2O_3$  や  $Y_2O_3$  の中間層をも設けて複合化させたものを開発した。

以下、本発明にかかる部材の構成について詳しく説明する。

(1) 基材について

上記溶射皮膜の施工対象となる基材としては、ステンレス鋼を含む各種の鋼、アルミニウムおよびアルミニウム合金、タングステンおよびタングステン合金、チタンおよびチタン合金、モリブデンおよびモリブデン合金および炭素ならび

に酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、あるいは炭素質材料などが好適である。

なお、銅および銅合金は、プラズマエロージョンやハロゲン化合物による腐食作用によって放出され、環境汚染の原因となるので好ましくない。従って、  
5 もし装置の構成上、銅および銅合金の使用が必要な場合は、電気めっき、化学めっき、蒸着などの手段で Cr、Ni などによって被覆しておく必要がある。

## (2) 皮膜構成について

上記基材表面への皮膜の形成は、基材をプラスト処理した後、 $Y_2O_3$  を直接に溶射して成膜するか、または、基材表面にまずアンダーコート層として、耐ハ  
10 ロゲンガス腐食性の強い金属材料からなる皮膜を、PVD処理、CVD処理もしくは溶射処理して形成し、そのアンダーコートの上に  $Y_2O_3$  粉末をトップコートとして溶射して複合層としたものが好ましい。この場合において、前記金属アンダーコート（溶射皮膜等）は、膜厚は  $50 \sim 500 \mu m$  の範囲内とする。  
アンダーコート層が  $50 \mu m$  より薄いアンダーコートとしての作用効果が弱  
15 く、一方、 $500 \mu m$  を超える厚さでは効果が飽和するので肥厚化の意味がなく、得策でないからである。

かかるアンダーコート用金属材料としては、ニッケルおよびニッケル合金、タングステンおよびタングステン合金、モリブデンおよびモリブデン合金、チタンおよびチタン合金などが好適である。

20 一方、トップコートとなる  $Y_2O_3$  溶射皮膜は、基材表面に直接施工したものであれ、また、前記アンダーコートの上に溶射して複合層にしたものであれ、さらには中間層として  $Al_2O_3$  や  $Al_2O_3 + Y_2O_3$  皮膜を設けた場合であれ、いずれにしても  $50 \sim 2000 \mu m$  の厚さに施工することが好ましい。その理由は、 $50 \mu m$  より薄い層ではプラズマエロージョンによる損傷の防止に対して効果が乏し  
25 く、一方、 $2000 \mu m$  より厚くしても効果が飽和して経済的でないからである。

なお、トップコートの  $Y_2O_3$  溶射皮膜の気孔率は、 $0.5 \sim 10\%$  の範囲がよい。  
 $0.5\%$  以下の皮膜は溶射法では製造が困難であり、また、 $10\%$  以上の気孔率

の皮膜では耐食性、耐プラズマエロージョン性に劣るからである。

### (3) 部材最表面層の $Y_2O_3$ 溶射皮膜について

本発明の最も特徴とする構成は、基材の最表面層の構成として、ハロゲンガスを含む雰囲気中で耐プラズマエロージョン性を示す材料として  $Y_2O_3$  を採用し、  
5 これを溶射層として被覆形成するところにある。即ち、本発明者らの研究によると、 $Y_2O_3$  は、比重が 4.84、融点が  $2410^{\circ}C$  で、酸素との化学的結合力が強い  
ため、ハロゲンガスを含む雰囲気中でプラズマエロージョン作用をうけても、安定した状態を維持することがわかった。ただし、この  $Y_2O_3$  については、純  
10 度が 95% 以上のものを用いることが必要であり、Fe、Mg、Cr、Al、Ni、Si な  
どの不純物が酸化物として含まれていると、耐エロージョン性が低下するので好ましくない。98% 以上の純度のものがより好ましい。

なお、この  $Y_2O_3$  溶射皮膜の直下に形成させる中間層の  $Al_2O_3$  は、化学的に安定であるうえ、大気プラズマ溶射や減圧プラズマ溶射環境下においても変化が少なく、 $Y_2O_3$  の耐プラズマエロージョン性を補償する作用を担うものである。

### 15 (4) 被覆方法

#### a. 溶射皮膜の形成

本発明においては、少なくとも最表面層トップコートの  $Y_2O_3$  皮膜は溶射皮膜とする。そして、好ましくはこのトップコート溶射皮膜下にはこの皮膜をさらに強化する意味で、全体の皮膜構成を次のような多層構造にすることが好まし  
20 い。

即ち、基材の表面に、金属溶射皮膜のアンダーコートを施工した後、その上に  $Al_2O_3$  溶射皮膜もしくは傾斜配合にかかる  $Al_2O_3$  と  $Y_2O_3$  との混合物溶射皮膜を中間層として施工し、さらに、その上にトップコートとして、 $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成するのである。

25 このような皮膜構成が好ましい理由は、金属溶射皮膜に比較して耐食性、耐プラズマエロージョン性に優れる  $Al_2O_3$  を中間層として形成することで、溶射皮膜を多層構造化し、皮膜の貫通気孔を少なくして耐食性、耐エロージョン性

を向上させることができるからである。しかも、中間層としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、アンダーコートおよびトップコートの両方とも良好な密着性を発揮する。この意味において、中間層は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  との混合物の層とすることがより好ましく、この場合、アンダーコート側の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度を高くする一方、トップコート側では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  濃度が高くなるような傾斜配合にかかる混合層とすることが好ましい。このような中間層の形成は、溶射法を採用すると容易に施工することができるので、中間層が溶射皮膜として形成されることは好ましい実施形態といえる。なお、中間層の厚さは、トップコートの  $\text{Y}_2\text{O}_3$  溶射皮膜と同一の範囲が好適である。

10 本発明において、金属や  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜を形成するには、大気プラズマ溶射法または、実質的に酸素を含まない雰囲気中でのプラズマ溶射法が好適であるが、高速フレイム溶射や爆発溶射法による施工も可能である。

b. CVD法およびPVD法によるアンダーコート、中間層の形成

CVD法では、所要の金属ハロゲン化合物の蒸気を、水素などによって還元析出させ、その後酸素または酸素化合物によって酸化させるが、大気中で加熱することによって、酸化物皮膜に変化させることによって成膜する。

一方、PVD法では、焼結体または粉末を原料とし、これに電子ビームを照射して揮散させ、これを基材表面に析出させることによって成膜する。

20 一般に、CVD法、PVD法による皮膜の形成は、薄膜（例えば50 $\mu\text{m}$ 前後）の施工に適している。

(5) 本発明にかかる部材の使用環境について

本発明にかかる部材表面に被覆した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  溶射皮膜は、ハロゲン化合物を含む雰囲気下において発生するプラズマ環境下で使用する場合に特に有用である。

もちろん、ハロゲン元素またはハロゲン化合物を含まない  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  などの雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用に対しても本発明は有効であり、この場合は、とくにハロゲン元素、化合物を含む雰囲気と比較して、エロージョン損傷が緩やかであるので、本発明にかかる皮膜被覆部材は長期間にわたって



安定した性能を発揮する。

## 実施例

### 実施例 1

この実施例では、アルミニウム製試験片（寸法：幅 50mm×長 50mm×厚 5  
5 mm）の片面をブラスト処理によって粗面化した後、 $Y_2O_3$  溶射材料を用いて大気  
プラズマ溶射法と、Ar ガスで雰囲気圧力を 50～200hPa に制御した減圧プラ  
ズマ溶射法によって、それぞれ膜厚 300 $\mu$ m の  $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成した。

また、アルミニウム製試験片の片面に、大気プラズマ溶射法によって、Ni-  
20%Al 合金のアンダーコート、膜厚 100 $\mu$ m 厚に施工したあと、前記  $Y_2O_3$   
10 をトップコートとして 300 $\mu$ m 厚に被覆したものを作製した。

その後、これらの試験片表面に形成されている  $Y_2O_3$  溶射皮膜の気孔率、密  
着強さ、および熱衝撃試験（500℃に維持されている電気炉中で 20 分間加熱  
した後、炉外にて空冷の操作を 1 サイクルとして 10 サイクル繰り返す試験）  
を行った。なお、比較例として、 $Al_2O_3$  の溶射皮膜についても同じ条件、同じ  
15 工程で施工したものを供試した。

表 1 は、このときの試験結果をまとめたものである。

本発明に適合する皮膜は、試験片の表面に  $Y_2O_3$  皮膜を直接被覆したもの  
（No. 1、3）をはじめ、アンダーコートを施した上に  $Y_2O_3$  皮膜を形成したも  
の（No. 2、4）を含む全ての皮膜が良好な密着性と耐熱衝撃性を示し、 $Al_2O_3$   
20 皮膜に比較しても全く遜色がない。とくに、減圧プラズマ溶射法で形成された  
 $Y_2O_3$  皮膜は、大気溶射法の皮膜に比較して気孔率が少ないので、良好な耐食性  
も期待できる。

表 1

No.	溶射法	皮膜の構成		気孔率 (%)	密着強さ (MPa)	熱衝撃試験 外観目視	備 考
		アンダーコート	トップコート				
1	大気	なし	$Y_2O_3$	5 ~ 9	35 ~ 38	剥離なし	実施例
2	プラズマ	Ni-20Al	$Y_2O_3$	6 ~ 8	38 ~ 41	剥離なし	
3	減圧	なし	$Y_2O_3$	0.2 ~ 3	40 ~ 41	剥離なし	
4	プラズマ	Ni-20Al	$Y_2O_3$	0.3 ~ 4	40 ~ 44	剥離なし	
5	大気	なし	$Al_2O_3$	8 ~ 12	38 ~ 42	剥離なし	比較例
6	プラズマ	Ni-20Al	$Al_2O_3$	9 ~ 12	35 ~ 44	剥離なし	
7	減圧	なし	$Al_2O_3$	0.5 ~ 5	38 ~ 44	剥離なし	
8	プラズマ	Ni-20Al	$Al_2O_3$	0.6 ~ 7	39 ~ 43	剥離なし	

(備考)

(1) 皮膜厚さ: アンダーコート 100 $\mu$ m、トップコート 300 $\mu$ m

(2) 密着強さは JIS H8666 セラミック溶射皮膜試験方法規定の密着強さ試験法による。

5 (3) 熱衝撃試験: 500℃×20min → 室温 (空冷) 繰り返し 10 回後の外観観察

## 実施例 2

この実施例では、50mm×100mm×5mm 厚のアルミニウム製基材を用いて、表 2 に示すような表面処理を施した後、それぞれの基材から寸法 20mm×20mm×5mm の試験片を切り出し、さらに表面処理面が 10mm×10mm の範囲が露出するように他の部分をマスクし、下記条件にて 20 時間照射して、プラズマエロージョンによる損傷量を減肉厚さとして求めた。

## (1) ガス雰囲気と流量条件

 $CF_4$ 、Ar、 $O_2$  の混合ガスを下記条件の雰囲気とした。15  $CF_4/Ar/O_2=100/1000/10$  (1 分間当たりの流量  $cm^3$ )

## (2) プラズマ照射出力

高周波電力 : 1300W

圧力 : 133.3Pa

その試験結果を表 2 に示した。この表 2 に示す結果から明らかなように、比較例 (現行技術) による陽極酸化皮膜 (No.8) をはじめ、 $B_4C$  溶射皮膜 (No.10) は、いずれもプラズマエロージョンによる損傷量が大きく、実用的でな

いことがうかがえる。ただ、比較例においても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜 (No. 9) は比較的良好な耐プラズマエロージョン性を示した。

これに対し、本発明の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  溶射皮膜は、極めて優れた耐プラズマエロージョン性を発揮し、ハロゲン化合物を含む雰囲気下においても良好な性能を維持

5 することが認められた。

表 2

No.	溶射法	表面処理法	アンダーコートの有無	エロージョン損失深さ ( $\mu\text{m}$ )	備考
1	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.9 %)	溶 射	有	6.2	実施例
2			無	6.1	
3	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.8 %)	溶 射	有	7.6	
4			無	7.2	
5	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.5 %)	溶 射	有	6.5	
6			無	6.3	
7	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.9 %)	PVD	無	6.6	比較例
8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	陽極酸化	無	39.5	
9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	溶 射	有	8.1	
10	$\text{B}_4\text{C}$	溶 射	有	28.0	
11	石英	—	無	39.0	

(備考)

- 10 (1) 溶射は大気プラズマ溶射法を用い、アンダーコートの膜厚  $80\mu\text{m}$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などのトップコートの膜厚は  $200\mu\text{m}$  に成膜  
 (2) アンダーコートの材質は 80%Ni-20%Al  
 (3) 陽極酸化は JIS H8601 規定の AA25 に準じて成膜させたものである。

### 実施例 3

- 15 この実施例では、幅  $50\text{mm}$  × 長さ  $100\text{mm}$  × 厚  $5\text{mm}$  のアルミニウム製基材上に、アンダーコートとして 80%Ni-20%Al を  $80\mu\text{m}$ 、中間層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50 vol% /  $\text{Y}_2\text{O}_3$  50 vol% の混合物を  $100\mu\text{m}$ 、その上に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を  $200\mu\text{m}$  厚に、それぞれ大気プラズマ溶射法によって成膜した後、実施例 2 の条件でプラズマエロージョン試験を実施した。

その結果、本発明の溶射皮膜は、最表層部（トップコート）に  $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成している限り、中間層として  $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3/Y_2O_3$  混合物層を配設しても、耐プラズマエロージョン性には影響を受けず、20時間の照射で  $6.1 \sim 7.5 \mu m$  の消失が認められたに過ぎず、多層構造皮膜でも十分な性能を発揮することが認められた。

#### 実施例 4

この実施例では、現行のアルミニウム製基材を陽極酸化（アルマイト処理）した試験片と、基材上にアンダーコートとして 80%Ni-20%Al の合金皮膜を  $100 \mu m$  厚に被覆し、その上にトップコートとして  $Y_2O_3$  皮膜を  $250 \mu m$ 、それぞれプラズマ溶射法によって形成した試験片を用いて、下記の条件でプラズマエッチングを行い、エッチングによって削られて飛散するパーティクル（粒子）の数は同じチャンバー内に静置した直径8インチのシリコンウエハーの表面に付着する粒子数によって比較した。なお、付着する粒子数は表面検査装置によって調査し、概ね粒径  $0.2 \mu m$  以上の粒子を対象にして行った。

#### 15 (1) ガス雰囲気と流量条件

$CHF_3$ 、 $O_2$ 、Ar をそれぞれ下記のような混合比で流通した。

$CHF_3/O_2/Ar = 80/100/160$ （1分間当たりの流量  $cm^3$ ）

#### (2) プラズマ照射出力

高周波電力	:	1300W
20 圧力	:	4 Pa
温度	:	60°C

この実験の結果、陽極酸化（アルマイト膜）した試験片では、プラズマ照射 17.5 時間後、一般的なチャンバー内のパーティクル管理値の 30 個を超え 25 時間後では 150 個以上となった。このパーティクルの組成は、Al、F からなるものであった。

これに対し、本発明に適合する  $Y_2O_3$  溶射皮膜では、70 時間照射後になって、やっと管理限界値を超える程度にとどまり、優れた耐プラズマエロージョ

ン性を示した。

#### 産業上の利用可能性

- 以上説明したように本発明によれば、金属質、または非金属質基材の上に、 $Y_2O_3$  溶射皮膜を直接形成するか、金属質のアンダーコートを施工した上に、
- 5  $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成した部材では、ハロゲン化合物を含むガス雰囲気下におけるプラズマエロージョン作用を受ける環境下で使用した場合に、優れた抵抗性を示す。このため、長時間にわたってプラズマエッチング作業を続けても、チャンバー内はパーティクルによる汚染が少なく、高品質製品を効率よく生産することが可能となる。また、チャンバー内のパーティクルによる汚染速度が遅
- 10 くなるため、清浄化作業の間隔が長くなり、生産性の向上が期待でき、半導体製造装置や液晶デバイスなどの分野における、プラズマ処理容器内部材として極めて有効である。

## 請 求 の 範 囲

1. 基材の表面が  $Y_2O_3$  溶射皮膜によって被覆されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。
- 5 2. 基材の表面に、アンダーコートとして形成された金属皮膜を有し、そのアンダーコートの上には、トップコートとして形成された  $Y_2O_3$  溶射皮膜を有する、プラズマ処理容器内部材。
3. 基材表面に、アンダーコートとして形成された金属皮膜を有し、そのアンダーコートの上には中間層を有し、その中間層の上にはトップコートとして形成された  $Y_2O_3$  溶射皮膜を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。
- 10 4. アンダーコートの金属皮膜は、Ni およびその合金、W およびその合金、Mo およびその合金、Ti およびその合金から選ばれたいずれか1種以上の金属、合金を用いて  $50 \sim 500 \mu m$  厚に形成された皮膜であることを特徴とする、請求の範囲1、2または3に記載のプラズマ処理容器内部材。
- 15 5. 中間層は、 $Al_2O_3$  もしくは  $Al_2O_3$  と  $Y_2O_3$  との混合物の層にて形成されていることを特徴とする、請求の範囲1、2または3に記載のプラズマ処理容器内部材。
6. 中間層は、アンダーコート側では  $Al_2O_3$  の濃度が高く、一方トップコート側では  $Y_2O_3$  の濃度が高い傾斜濃度をもつ層にて形成されていることを特徴とする、請求の範囲5に記載のプラズマ処理容器内部材。
- 20 7.  $Y_2O_3$  溶射皮膜は、気孔率が  $0.5 \sim 10 \%$ 、膜厚  $50 \sim 2000 \mu m$  の皮膜であることを特徴とする、請求の範囲1、2または3に記載のプラズマ処理容器内部材。
8. 基材の表面に、 $Y_2O_3$  を溶射法にて被覆して、 $Y_2O_3$  溶射皮膜を形成することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。
- 25 9. 基材の表面に、CVD法、PVD法あるいは溶射法のいずれか1種以上の表面処理法を適用し、アンダーコートとして、Ni、W、Mo もしくは Ti およ

びそれらの合金からなる金属の層を被覆し、その上アンダーコートの上にトップコートとして、 $Y_2O_3$ を被覆することにより複合層とすることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

10. 基材の表面に、CVD法、PVD法あるいは溶射法のいずれか1種以上  
5 の表面処理法を適用し、Ni、W、Mo もしくは Ti およびその合金からなる金属を被覆してアンダーコートを形成し、次いでそのアンダーコートの上に、 $Al_2O_3$ もしくは  $Al_2O_3$ と  $Y_2O_3$ との混合物を被覆して中間層を形成し、その後その中間層の上に、 $Y_2O_3$ を被覆してトップコートを形成して複合層とすることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材の製造方法。

10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00, B01J 19/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C 4/00, B01J 19/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-45461, A (Kyocera Corporation), 17 February, 1998 (17.02.98) (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 January, 2001 (31.01.01)

Date of mailing of the international search report  
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08584

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00, B01J 19/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 4/00, B01J 19/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-45461, A (京セラ株式会社), 17. 2月 1998 (17. 02. 98), (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 01. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
鈴木正紀

4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424